

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-127175

(43)Date of publication of application : 21.05.1996

(51)Int.Cl.

B41M 5/26

B41M 5/36

C08K 3/04

C08K 3/22

G03C 1/72

(21)Application number : 06-266900

(71)Applicant : TEIJIN CHEM LTD

(22)Date of filing : 31.10.1994

(72)Inventor : ONO TETSUSHI

(54) RESIN COMPOSITION FOR LASER MARKING

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide resin composition for laser marking useful in an industry and composition which can obtain a fresh colored mark with high sensitivity and high visibility particularly by irradiating a molded form of black or dark color of its ground color with a laser beam.

CONSTITUTION: A resin composition for laser marking mixes (A) 100 pts.wt. of thermoplastic resin, (B) 0.001 to 20 pts.wt. of low order titanium oxide and/or carbon black and (C) 0.002 to 20 pts.wt. of colorant which is not decomposed by the laser. When the composition is irradiated with the laser, the color of the colorant concealed in the ground color of black or dark color is actualized in the mark, thereby color developing the colors of the mark of arbitrary color such as red, blue, yellow, etc.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.09.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3107982

[Date of registration] 08.09.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) The resin constituent for laser marking which comes to carry out 0.001-20 weight section combination of the coloring agent which does not decompose (B) low hypo---ic acid-ized titanium and/or carbon black to the thermoplastics 100 weight section according to an operation of 0.001 - 20 weight section and (C) laser.

[Claim 2] (A) The resin constituent for laser marking according to claim 1 with which thermoplastics is chosen from aromatic series polycarbonate resin, aromatic polyester resin, polyamide resin, and styrene resin and which is thermoplastics more than a kind at least.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Industrial Application] This invention relates to the resin constituent for laser marking which visibility can make the mark of an alphabetic character, a notation, a pattern, etc. able to color [constituent] vividly highly by high sensitivity, and can make the color of arbitration, such as a red system [other than a white system], blue system, and yellow system, color the color of a mark by irradiating a laser beam on the front face of the ingredient with which black or a dark color system was fabricated.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although approaches, such as printing [before] using thermosetting ink or UV hardenability ink as an approach of performing marking, such as a desired alphabetic character, a notation, and a pattern, on the front face of resin mold goods, were generally performed, by this approach, there were problems, like can take a part of marking to marking with the lack of hardening which requires time amount, or endurance is inferior to it with the lack of adhesion of ink. On the other hand, simple and the laser marking approach of performing marking, such as an alphabetic character, a notation, and a pattern, at a high speed as an approach of performing marking, using laser light with sufficient repeatability are proposed, and attract attention. However, when carrying out marking of the mold goods which consist of the conventional resin constituent with laser light, partial heating of the exposure part is carried out, and the additive or resin in the resin surface section causes a thermal change of fusion, evaporation, carbonization, etc. In order for this thermal change to perform marking, the marking alphabetic character obtained turns into an alphabetic character in the condition of having burned in a concave chemical engraving alphabetic character or a concave dark brown system. Thus, since the obtained marking alphabetic character is not [that contrast is inadequate and it is hard to identify] considerably so good as compared with a printer graphic, it is lacking in practicality.

[0003] In order to perform laser marking effectively, it is necessary to reform so that it may be easy to expose plastics beforehand. This is a technique whose marking is made possible by foaming, decomposition, etc. at the time of laser radiation by blending beforehand the bulking agent which absorbs light and heat into the ingredient. For example, blending a titanium dioxide, or this and carbon black with the improvement means of the marking nature of the plastics by the YAG laser is indicated by JP,1-254743,A. Moreover, it is proposed by adding the carbon black and/or graphite of high temperature conductivity to JP,4-246456,A that good marking of contrast is possible. However, the mark of marking performed to these constituents changed into the condition that resin burned, and the color of a mark bases [on foaming] from the

somber brown and was white. Moreover, by adding a metal hydroxide or/and a metal hydrate, and a coloring agent to JP,60-166488,A, coloring by disassembly of a coloring agent disappears and it is proposed that marking of an ingredient color is possible. Moreover, it is proposed by adding the lead compound and coloring agent of non-black to JP,2-48984,A and JP,3-281286,A that black marking is possible. Moreover, it is proposed by adding an aluminum hydroxide and a coloring agent to JP,5-25317,A and JP,6-48042,A that white marking is possible. However, the color of the mark of marking performed to these constituents was white or black. Moreover, it is proposed to white mold goods by adding the color particle which was covered with JP,6-8633,A with the wall membrane matter, and was achromatized that colored marking, such as blue, red, and green, is possible. However, in order to achromatize a coloring agent in this constituent, it is necessary to perform special processing which covers a color particle by the wall membrane matter, and will become expensive.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention solves the above-mentioned problem, and it is in offering the useful resin constituent for laser marking on industry. The chromatic color of the coloring agent (coloring agent which is not disassembled according to operation of laser) origin currently concealed by black or the ground color of a dark color system by irradiating laser light at a constituent actualizes during a mark. The color of a mark uses coloring in the color of arbitration, such as a red system, blue system, and yellow system, and is to offer the constituent with which visibility can obtain the high mark of a clear chromatic color by high sensitivity.

[0005]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the technical problem of such a conventional technique, as a result of inquiring wholeheartedly, by making the ground color of mold goods into black or a dark color system, this invention persons studied that the mark of the clear chromatic color from which a ground color is not obtained with the mold goods of a white system could be obtained, and completed this invention for examination in piles further.

[0006] That is, this invention can attain the purpose with the resin constituent for laser marking which comes to carry out 0.001-20 weight section combination of the coloring agent which does not decompose (B) low hypo---ic acid-ized titanium and/or carbon black to the (A) thermoplastics 100 weight section according to an operation of 0.001 - 20 weight section and (C) laser.

[0007] Invention is explained to a detail below. It is not limited especially as thermoplastics first used as a (A) component in this invention, and each well-known thermoplastics, such as polyester resin, such as polycarbonate resin, polyethylene terephthalate resin, and polybutyrene terephthalate resin, polyamide resin, polyolefin resin, styrene resin, polysulfone resin, and polyether sulphone resin, can use it. These resin can also mix and use [independent or] two or more sorts. In this invention, it is desirable among these thermoplastics independent or to mix and use [of aromatic polyester resin such as aromatic series polycarbonate resin, polyethylene terephthalate resin, or polybutyrene terephthalate resin, polyamide resin, and styrene resin] two or more sorts. Furthermore, it is aromatic series polycarbonate resin and its mixed resin preferably, and they are more than 60 weight sections most preferably more than the polycarbonate resin 40 weight section at the time of the mixed resin 100 weight section.

[0008] The aromatic series polycarbonate resin used in this invention is manufactured by the reaction of a dihydric phenol and a carbonate precursor. as the typical example of dihydric phenol -- a 2 and 2-bis(4-hydroxyphenyl) propane (a common name --) Bisphenol A, 1, and

1-bis(4-hydroxyphenyl) ethane, A 1 and 1-bis(4-hydroxyphenyl) cyclohexane, 2, and 2-bis(4-hydroxy - 3, 5-dimethylphenyl) propane, A 2 and 2-bis(4-hydroxy [- Jib] - 3 five ROM phenyl) propane, 2, and 2-bis(4-hydroxy-3-methylphenyl) propane, bis(4-hydroxyphenyl) sulfide, a bis(4-hydroxyphenyl) sulfone, etc. are raised. A desirable polyhydric phenol uses a 2 and 2-bis(4-hydroxyphenyl) alkane system, especially bisphenol A as the main raw material. As a carbonate precursor, carbonyl halide, carbonate ester, or halo formate is mentioned, and a phosgene, diphenyl carbonate, the dihaloformate of dihydric phenol, etc. are specifically raised. In manufacturing aromatic series polycarbonate resin, it is independent in the aforementioned dihydric phenol, or two or more sorts can be used. Two or more sorts may use the obtained aromatic series polycarbonate resin, mixing. Moreover, the catalyst for promoting a suitable molecular weight modifier, a branching agent, and a reaction etc. can be used.

[0009] The polyethylene terephthalate resin used in this invention may be a polymer which uses a terephthalic acid or its ester plasticity derivative, ethylene glycol, or its ester plasticity derivative as the main raw material, it is made to carry out a condensation reaction, and is obtained, and may be a part of terephthalic-acid component, a part of ethylene glycol component, and the copolymer that usually replaced less than [30 mol %] by other dicarboxylic acid, hydroxy acid, and diols. As the third component used for this copolymer, they are isophthalic acid, an alkylation terephthalic acid, an adipic acid, an oxy-benzoic acid, and polymethylene. - alpha, omega-diols, neopentyl glycol, a diethylene glycol, etc. are raised. The molecular weight of polyethylene terephthalate resin is expressed with the intrinsic viscosity measured at 25 degrees C by using omicron-KURORU phenol as a solvent, and is the thing of 0.4-1.2.

[0010] The polybutyrene terephthalate resin used in this invention may be a terephthalic acid or its ester plasticity derivative, tetramethylene glycol, or a polymer that uses the ester plasticity derivative as the main raw material, it is made to carry out a condensation reaction, and is obtained, and may be a part of terephthalic-acid component, a part of tetramethylene glycol component, and the copolymer that usually replaced less than [30 mol %] by other dicarboxylic acid, hydroxy acid, and diols. As the third component used for this copolymer, they are isophthalic acid, an alkylation terephthalic acid, an adipic acid, an oxy-benzoic acid, and polymethylene. - alpha, omega-diols, neopentyl glycol, a diethylene glycol, etc. are raised. The molecular weight of the polybutyrene terephthalate resin used by this invention is expressed with the intrinsic viscosity measured at 25 degrees C by using omicron-KURORU phenol as a solvent, and is the thing of 0.6-1.3.

[0011] As polyamide resin used in this invention For example, the ring-opening-polymerization object of an annular lactam, the polycondensation object of an amino carboxylic acid, the polycondensation object of a dibasic acid and diamine, etc. are mentioned. Specifically Aliphatic series polyamides, such as nylon 6, Nylon 66, Nylon 46, Nylon 610, Nylon 612, Nylon 11, and Nylon 12, Aliphatic series-aromatic polyamide, such as Pori (meta-xylene adipamide), Pori (hexamethylphthalamide), Pori (hexamethylene isophthalamide), and Pori (tetramethyleneisophthalamide), and these copolymers and mixture can be mentioned. Nylon 46 is desirable especially in these. Although the polyamide obtained from a condensation reaction, using a tetramethylenediamine or its derivative as an amine component is set as the main object as Nylon 46 resin, using an adipic acid or its derivative as an acid component, what replaced a part of the adipic-acid component or tetramethylenediamine component of other copolymer components may be used.

[0012] As for the Nylon 46 resin used by this invention, it is desirable for the intrinsic viscosity

when measuring at 35 degrees C using m-cresol to be in the range of 0.80 to 1.90 and further 0.90 to 1.50. Since the gloss of the appearance of mold goods bad [in the case of shaping] and obtained is not only lost, but the variation in the mechanical characteristic and a heat characteristic becomes large when Nylon 46 of the intrinsic viscosity exceeding 1.90 is used, it is not desirable. On the other hand, intrinsic viscosity produces the fault to which the mechanical strength of mold goods becomes small less than in 0.80.

[0013] As polyacetal resin used by this invention, a homopolymer, a copolymer, a block copolymer, etc. are mentioned, for example.

[0014] As polyolefin resin used by this invention, polyethylene, polypropylene, the Poly 4-methyl pentene -1, an ionomer, etc. are mentioned, for example.

[0015] As a styrene system polymer used by this invention, ABS plastics, AES resin and polystyrene and an AS resin, MBS resin, etc. can be mentioned.

[0016] Although the polysulfone and polyether sulphone which are used by this invention can be manufactured by the approach which this industry is sufficient as and is learned, they are the one-step reaction of equimolar substantially as the alkali-metal double salt and the dihalo benzenoid compound of a dihydric phenol under existence of a liquefied organic sulfoxide specific in the anhydrous condition or a sulfone solvent, for example. This polymer can be manufactured also with a two step method. By this approach, a dihydric phenol is first converted into an alkali-metal salt on that spot in the first reaction solvent by the reaction with alkali-metal double salt, an alkali-metal hydride, an alkali-metal hydroxide, an alkali-metal alkoxide, or an alkali-metal alkyl compound. Preferably, an alkali-metal hydroxide is used. In order to ensure a substantial anhydrous condition, after existing or removing the generated water, it mixes with the dihalo benzenoid compound of the amount of stoichiometries mostly, and the JIARUKARI metal salt of a dihydric phenol is made to react.

[0017] This polymerization reaction is advanced in the liquid phase of an organic sulfoxide solvent or a sulfone solvent at the raised temperature.

[0018] In order to secure this macromolecule polymer, a system must be in an anhydrous condition substantially and water is 0.5 or less percentage by weight among a reaction mixture preferably.

[0019] When this polymer is measured at suitable temperature in a suitable solvent according to each sulfone, for example, it measures at 25 degrees C among methylene chloride, it has the intrinsic viscosity to about 0.4-1.5.

[0020] (B) the inside of the low hypo---ic acid-ized titanium used as a component, and/or carbon black -- carbon black -- the process -- furnace black, channel black, thermal black, etc. -- moreover, although classified into acetylene black, KETCHIEN black, oil black, gas black, etc. according to the difference in a raw material, these all can be used in this invention. Acetylene black, KETCHIEN black, etc. especially with high conductivity are desirable. The blending ratio of coal of this carbon black is 0.001 - 20 weight section about carbon black to the thermoplastics constituent 100 weight section which is the (A) component, and is 0.01 - 10 weight section especially preferably. If the loadings of carbon black cannot perform marking sufficient in under the 0.001 weight section but surpass 20 weight sections, the calorific value by laser will increase, heat discoloration of resin will progress, a marking color will discolor yellow, and visibility will worsen.

[0021] Low hypo---ic acid-ized titanium is classified according to the difference between the manufacture approach or a raw material. For example, it mixes to stoichiometric so that it may become the ratio of Ti and O of an oxide aiming at metal titanium and a titanium dioxide, and

there is the approach of calcinating in inert gas. Thus, as typical low hypo---ic acid-ized titanium obtained, titanium monoxide, 2 and titaniumoxide, 3, 5 titanium oxide, etc. are mentioned, and, generally it is expressed with $Ti_n O_{2n-1}$ ($2 \leq n \leq 3$). Moreover, there is also the approach of carrying out reduction processing of the titanium dioxide. With extent of the reduction, the oxidation numbers differ and, generally the low hypo---ic acid-ized titanium obtained by carrying out reduction processing of the titanium dioxide is expressed with TiO_m ($m=1-1.99$). Both low hypo---ic acid-ized titanium is named generically and it is TiO_k . When shown, 1.00-1.86 have desirable k. Thus, although low hypo---ic acid-ized titanium is classified according to the difference between the manufacture approach or a raw material, it is set to this invention and the low hypo---ic acid-ized titanium of a gap can also be used for it. The blending ratio of coal of this low hypo---ic acid-ized titanium is 0.001 - 20 weight section about low hypo---ic acid-ized titanium to the thermoplastics 100 weight section which is the (A) component, and is 0.01 - 10 weight section especially preferably. If the loadings of low hypo---ic acid-ized titanium cannot perform marking sufficient in under the 0.001 weight section but surpass 20 weight sections, the calorific value by laser will increase, heat discoloration of resin will progress, a marking color will discolor yellow, and visibility will worsen. [0022] (B) as a component, you may use by low hypo---ic acid-ized titanium and the carbon black [of each] independent, and both may be used together. A low hypo---ic acid-ized titanium independent is preferably the most desirable to concomitant use of low hypo---ic acid-ized titanium and carbon black, and a pan.

[0023] (C) With the coloring agent which is not disassembled according to an operation of the laser used as a component It faces irradiating a laser beam to the resin constituent which consists of aromatic series polycarbonate resin and low hypo---ic acid-ized titanium, and/or carbon black, and performing marking. On the marking conditions which clear white with high visibility can be made to color by high sensitivity, a mark When a laser beam is irradiated at the resin constituent which consists only of aromatic series polycarbonate resin and a coloring agent, it is the thing of a pile coloring agent at a lifting about change and discoloration of laser according to foaming, decomposition, etc. to an exposure part. When a laser beam is irradiated in detail at the resin constituent which consists only of aromatic series polycarbonate resin and a coloring agent on said marking conditions, it is the thing of a coloring agent with which the lightness difference between the coloring surface parts by the mold-goods front face and laser light before a laser light exposure (**Ldec.) becomes one or less.

[0024] usually, as coloring agents for plastic other than the white system used for coloring of plastics An azo system organic pigment, a phthalocyanine system organic pigment, the Quinacridone system organic pigment, A perylene system organic pigment, a peri non system organic pigment, a dioxazine system organic pigment, The Anthraquinone system organic pigment, an isoindolinone system organic pigment, azo system organic dye, Methine system organic dye, Anthraquinone system organic dye, kino FUTARON system organic dye, Perylene system organic dye, ANSURA pyridone system organic dye, titan yellow, A ferrous-oxide system inorganic pigment, ultramarine blue, cobalt blue, oxidation chrome green, spinel Green, Although there are coloring agents, such as the chrome yellow, Chrome Vermilion, cadmium yellow, and cadmium red, and it can be used with any coloring agents if the conditions of the coloring agent which is not disassembled according to an operation of the laser by the above-mentioned definition in this invention are fulfilled Use of an organic pigment system coloring agent and an organic dye system coloring agent is especially preferably desirable.

[0025] The blending ratio of coal of the coloring agent which is not disassembled according to

an operation of this laser is 0.001 – 20 weight section to the thermoplastics 100 weight section which is the (A) component, and is 0.01 – 10 weight section especially preferably. If the loadings of the coloring agent which is not disassembled according to an operation of laser cannot make the color of arbitration fully color under in the 0.001 weight section but 20 weight sections are surpassed, the chemical engraving on the front face of mold goods by laser radiation will become intense, and marking with sufficient visibility will become difficult.

[0026] An inorganic bulking agent may be blended with the thermoplastics constituent used in this invention if needed. A limit may not be especially in the configuration of the inorganic bulking agent blended, and the shape of a powder, fibrous, and tabular any are sufficient. Especially as for a desirable thing, a glass fiber, glass powder, a glass bead, talc, a calcium carbonate, a silicon bead, etc. are mentioned. If it hits blending these inorganic bulking agents further, to the 100 weight sections of the (A) component, 1 – 50 weight section is desirable still more desirable, and the addition is 5 – 30 weight section. Moreover, the thermostabilizer of the amount of effective manifestations, a release agent, an ultraviolet ray absorbent, a flame retarder, etc. may be blended in the range which does not spoil this invention.

[0027] The approach of arbitration is adopted in order to manufacture the resin constituent for laser marking of this invention. For example, thermoplastics, low hypo---ic acid-ized titanium, and/or carbon black, The coloring agent which is not disassembled according to an operation of laser, and after fully mixing other additives using mixed means, such as for example, a V type blender, suitably, The approach of pelletizing by vent type 1 shaft RUDA, thermoplastics, low hypo---ic acid-ized titanium, and/or carbon black, What mixed beforehand the coloring agent which is not disassembled according to an operation of laser and other additives with powerful means, such as a super mixer, is prepared. This is supplied from the first chute of 2 shaft RUDA of a vent type, and approaches generally used industrially, such as the approach of supplying an inorganic bulking agent from the second chute in the middle of RUDA, kneading, and pelletizing, are used suitably.

[0028] A laser beam is only irradiated in the request location, and visibility can make the mark of an alphabetic character, a notation, a pattern, etc. able to color vividly highly by high sensitivity easily to the mold goods which consist of this resin constituent, and the color of arbitration, such as a red system, blue system, and yellow system, can be made to color the color of a mark in this invention. The approach of using a laser beam as a suitable spot, for performing marking of a desired configuration, and scanning the front face of an object, the approach of considering as the laser light of a request configuration and irradiating this on the surface of an object by carrying out the mask of the laser beam, etc. are mentioned. As a class of laser used, there is especially no limitation and each of carbon dioxide laser, ruby laser, semiconductor laser, argon lasers, excimer lasers, YAG lasers, etc. is possible for it. Especially an YAG laser is desirable. Wavelength is 1.06 micrometers, and since the energy is hardly absorbed with resin itself, as for an YAG laser, combustion and evaporation of resin cannot take place easily. Nd of the scanning formula which is the continuous oscillation for which especially the desirable thing used the Q switch although the oscillation gestalt may be continuous oscillation or you may be a pulse oscillation: It is an YAG laser.

[0029]

[Example] Although an example is given to below and being further explained to it, this invention is not limited to it. In addition, marking conditions and the evaluation approach are as follows.

<Marking condition> ** ** : Laser marker by NEC Corp. SL475E ** Style Value : 18A scan speed : 100 mm/sec byte size : The 7mmx25mm rectangle was printed according to the

20-micrometer <evaluation approach> above-mentioned conditions, and the color of the fabricated mold goods and the color of the mark of marking were observed with the naked eye. b value of a mold-goods front face, the lightness difference between the coloring surface parts by laser light (**L), and Lab of a coloring surface part estimated evaluation of the contrast of marking nature. Color analyzer TC[by Tokyo Denshoku Co., Ltd.]-1800 MK-II was used for the measuring device.

[0030] Moreover, the thermoplastics used for an example, low hypo---ic acid-ized titanium and/or carbon black, the coloring agent that is not disassembled according to an operation of laser, the coloring agent which is easy to disassemble according to an operation of laser, and an inorganic bulking agent use the following abbreviated names.

<(A) Thermoplastics> heat -1; aromatic series polycarbonate resin of the viscosity average molecular weight 25,000 manufactured from bisphenol A and a phosgene (Teijin Formation panlight L-1250)

Heat -2; polyethylene terephthalate resin (Teijin, Ltd. make TR8580, intrinsic viscosity 0.8)

Heat -3; polybutyrene terephthalate resin (TRB-H by Teijin, Ltd., intrinsic viscosity 1.07)

Heat -4; ABS plastics (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc. UT-61)

<(B) low hypo---ic acid-ized titanium> black -1; black titanium oxide (MITSUBISHI MATERIALS CORP. make 13M)

<(B) Carbon black> black -2; furnace black (product made from Mitsubishi Kasei Industry MA-100)

Black -3; KETCHIEN black (KETCHIEN black International (EC made from a stock))

It <(C) Coloring agent [which is not disassembled according to an operation of laser]> Wears, and is -1; red system coloring agent (product made from Arimoto Chemical industry Plast Red 8315).

It wears and is a -2; blue system coloring agent (Sumitone[by Sumitomo Chemical Co., Ltd.] CyanineBlue GH).

It wears and is -3; yellow system coloring agent (product made from Arimoto Chemical industry Plast Yellow 8010).

It <coloring agent [which is easy to disassemble according to an operation of laser]> Wears, and is -4; yellow inorganic pigment system coloring agent (Bayer titan yellow 6R).

<Inorganic bulking agent> ** -1; glass fiber (Nippon Electric Glass Co., Ltd. make T-511)

** -2; talc (micro ace made from Japanese Talc P-2)

The lightness difference (**Ldec.) before and behind laser radiation (it wears - 1-4), such as a coloring agent which is not disassembled according to an operation of laser, was measured by the following approaches. The resin constituent which consists of a Table 1 presentation was pelletized like the example 1, and the corner guard was obtained. Marking of the corner guard concerned was carried out on the same conditions as an example 1, and the lightness difference was measured by the same approach as an example 1.

[0031]

[Table 1]

No.	組 成 (重量部)					結 果 $\Delta L_{dec.}$
	熱-1	着-1	着-2	着-3	着-4	
1	100	0.5				0.5
2	100		0.7			0.5
3	100			0.5		0.5
4	100				1.0	5

[0032] The thermoplastics of examples 1-10 and the [examples 1-5 of comparison] table 2, and the amount of 3 publications, low hypo---ic acid-ized titanium and/or carbon black, the coloring agent that is not disassembled according to an operation of laser, the coloring agent which is easy to disassemble according to an operation of laser, and the inorganic bulking agent were blended with Table 2 and the amount (it displays in the weight section) tumbler of three publications, and it pelletized at 280 degrees C with the extruder with 40mmphi vent. The obtained pellet was dried with the hot blast circulation type dryer at 120 degrees C for 5 hours, and the corner guard of 150mmx150mmx3mmt was obtained as a test piece for evaluation with the injection molding machine [FANUC, LTD. T-150D] with the cylinder temperature of 290 degrees C, and the die temperature of 90 degrees C. next, this corner guard -- Nd: of a scanning formula -- marking was performed using the YAG laser. An evaluation result is shown in Tables 4 and 5.

[0033]

[Table 2]

組成	実 施 例 (重量部)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
熱-1	100	100	100	100	100	90	90	50	50	50
熱-2								50		
熱-3									50	
熱-4										50
黒-1	0.3	0.3	0.3			0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
黒-2				0.1						
黒-3					0.1					
着-1	0.5									
着-2		0.7		0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
着-3			0.5							
充-1						10				
充-2							10			

[0034]

[Table 3]

組成	比 較 例 (重量部)				
	1	2	3	4	5
熱-1	100	100	100	100	100
黒-1	0.0005	0.3		30	0.3
着-2	0.7	0.0005		0.7	30
着-4			1.0		

[0035]

[Table 4]

評価項目	実 施 例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
成形品の地色	黒	黒	黒	黒	黒	黒	黒	黒	黒	黒
マークの色	赤	青	黄	青	青	青	青	青	青	青
コントラスト (明度差) ΔL	35	26	40	25	25	25	25	25	25	25
b 値		-17.2		-8.4	-9.0					

[0036]

[Table 5]

評価項目	比較例				
	1	2	3	4	5
成形品の地色	青	黒	茶	黒	青黒
マークの色	青	白	黒	茶	青黒
コントラスト (明度差) ΔL	1	45	4	4	3

[0037]

[Effect of the Invention] Visibility can make the mark of an alphabetic character, a notation, a pattern, etc. able to color vividly highly by high sensitivity, and the color of arbitration, such as a red system, blue system, and yellow system, can be made to color the color of a mark in the constituent of this invention by irradiating a laser beam to the front face of the ingredient with which black or a dark color system was fabricated so that more clearly than Tables 4 and 5. Especially the example 2 of low hypo---ic acid-ized titanium independent use has strong blueness (b value subtracts), and is very more useful than the examples 4 and 5 of carbon black independent use as a resin constituent for laser marking. [of the resin constituent of this invention]

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-127175

(43) 公開日 平成8年(1996)5月21日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/26				
5/36				
C 0 8 K 3/04	K A B	7416-2H	B 4 1 M 5/ 26	W
			5/ 18	1 1 3
審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 7 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平6-266900

(22) 出願日 平成6年(1994)10月31日

(71) 出願人 000215888

帝人化成株式会社

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号

(72) 発明者 小野 哲志

東京都港区西新橋1丁目6番21号 帝人化
成株式会社内

(74) 代理人 弁理士 前田 純博

(54) 【発明の名称】 レーザーマーキング用樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 産業上有用なレーザーマーキング用樹脂組成物を提供することであり、特に地色が黒色または暗色系の成形品にレーザー光線を照射することで、高感度で視認性が高く鮮明な有彩色のマークを得ることのできる組成物を提供すること。

【構成】 (A) 熱可塑性樹脂100重量部に対して (B) 低次酸化チタンおよび／またはカーボンブラックを0.001~20重量部及び (C) レーザーの作用によって分解しない着色剤を0.001~20重量部配合してなるレーザーマーキング用樹脂組成物であり、当該組成物にレーザー光を照射することで黒色または暗色系の地色に隠蔽されていた着色剤由来の有彩色をマーク中に顕在化させ、マークの色を赤色系、青色系、黄色系など任意の色に発色させることができる樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)熱可塑性樹脂100重量部に対して(B)低次酸化チタンおよび／またはカーボンブラックを0.001～20重量部及び(C)レーザーの作用によって分解しない着色剤を0.001～20重量部配合してなるレーザーマーキング用樹脂組成物。

【請求項2】 (A)熱可塑性樹脂が芳香族ポリカーボネート樹脂、芳香族ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、スチレン系樹脂より選ばれる少なくとも一種以上の熱可塑性樹脂である請求項1記載のレーザーマーキング用樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、黒色もしくは暗色系の成形された材料の表面にレーザー光線を照射することにより文字、記号、図柄等のマークを高感度で視認性が高く鮮明に発色させ、かつ、マークの色を白色系以外の赤色系、青色系、黄色系など任意の色に発色させることのできるレーザーマーキング用樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来技術】樹脂成形品の表面に所望の文字、記号、図柄等のマーキングを行う方法として、従来より熱硬化性インキ、あるいはUV硬化性インキを用いた印刷等の方法が一般的に行われているが、この方法ではマーキングに時間がかかる、硬化不足によりマーキングの一部が取れる、あるいはインキの密着性不足により耐久性が劣るなどの問題があった。これに対して、再現性良く簡便かつ高速にマーキングを行う方法としてレーザー光を利用して文字、記号、図柄等のマーキングを行うレーザーマーキング方法が提案され、注目されている。しかしながら従来の樹脂組成物からなる成形品をレーザー光でマーキングする場合、照射部分が局所加熱され、樹脂表層部にある添加物あるいは樹脂が融解、気化、炭化等の熱的な変化を起こす。この熱的变化によりマーキングを行うため、得られるマーキング文字は凹状の蝕刻文字あるいは黒褐色系に焦げた状態の文字になる。このようにして得られたマーキング文字はコントラストが不十分で識別しにくく印刷文字に比較してかなり見劣りするため、実用性に乏しい。

【0003】レーザーマーキングを効果的に施すには、プラスチックを予め感光し易いように改質しておく必要がある。これは、材料の中に光や熱を吸収する充填剤を予め配合しておくことによってレーザー照射時に発泡、分解等によってマーキングが可能とする技術である。例えば、特開平1-254743号公報には、YAGレーザーによるプラスチックのマーキング性の改善手段に二酸化チタン又はこれとカーボンブラックを配合することが開示されている。また特開平4-246456号には高熱伝導度のカーボンブラックおよび／またはグラファイトを添加することによってコントラストの良いマー

キングが可能であることが提案されている。しかしながらこれらの組成物に施されたマーキングのマークは樹脂が焦げた状態になり、マークの色はくすんだ茶色から発泡による白色であった。また、特開昭60-166488号には金属水酸化物又は／及び金属含水化合物と着色剤を添加することによって着色剤の分解による着色が消失して材料色のマーキングが可能であることが提案されている。また、特開平2-48984号および特開平3-281286号には非黒色の鉛化合物と着色剤を添加することによって黒色のマーキングが可能であることが提案されている。また、特開平5-25317号および特開平6-48042号には水酸化アルミニウムと着色剤を添加することによって白色のマーキングが可能であることが提案されている。しかしながらこれらの組成物に施されたマーキングのマークの色は白色または黒色であった。また、特開平6-8633号には壁膜物質により被われて無色化された着色剤粒子を添加することによって白色の成形品に対して青色、赤色、緑色等の有色のマーキングが可能であることが提案されている。しかしながらこの組成物においては着色剤を無色化するために着色剤粒子を壁膜物質で被う特殊な処理を施す必要があり高価なものになる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は上記問題を解決し、産業上有用なレーザーマーキング用樹脂組成物を提供することにある。組成物にレーザー光を照射することで黒色または暗色系の地色に隠蔽されていた着色剤（レーザーの作用によって分解しない着色剤）由来の有彩色がマーク中に顕在化し、マークの色が赤色系、青色系、黄色系など任意の色に発色することを利用し、高感度で視認性が高く鮮明な有彩色のマークを得ることのできる組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、このような従来技術の課題を解決するために鋭意研究した結果、成形品の地色を黒色もしくは暗色系にすることで、地色が白色系の成形品では得られない鮮明な有彩色のマークを得ることができることを究明し、さらに検討を重ねて本発明を完成した。

【0006】即ち本発明は、(A)熱可塑性樹脂100重量部に対して(B)低次酸化チタンおよび／またはカーボンブラックを0.001～20重量部及び(C)レーザーの作用によって分解しない着色剤を0.001～20重量部配合してなるレーザーマーキング用樹脂組成物によって目的を達成できる。

【0007】以下発明を詳細に説明する。まず本発明において(A)成分として用いる熱可塑性樹脂としては特に限定されるものではなく、例えばポリカーボネート樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂等のポリエステル樹脂、ポリアミド樹

脂、ポリオレフィン樹脂、スチレン系樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂等の公知の熱可塑性樹脂がいずれも使用できる。これらの樹脂は単独あるいは2種以上を混合して使用することも可能である。これらの熱可塑性樹脂のうち、本発明においては芳香族ポリカーボネート樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂またはポリブチレンテレフタレート樹脂等の芳香族ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、スチレン系樹脂の単独あるいは2種以上を混合して使用することが好ましい。更に好ましくは芳香族ポリカーボネート樹脂及びその混合樹脂であり、混合樹脂100重量部の時ポリカーボネート樹脂40重量部以上、最も好ましくは60重量部以上である。

【0008】本発明において用いられる芳香族ポリカーボネート樹脂は二価フェノールとカーボネート前駆体との反応によって製造される。2価フェノールの代表的な例としては、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(通称、ビスフェノールA)、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジブロムフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)サルファイド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン等があげられる。好ましい多価フェノールは2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)アルカン系、特にビスフェノールAを主原料とするものである。カーボネート前駆体としてはカルボニルハライド、カーボネートエステルまたはハロホルメート等が挙げられ、具体的にはホスゲン、ジフェニルカーボネート、2価フェノールのジハロホルメート等があげられる。芳香族ポリカーボネート樹脂を製造するに当たり、前記の二価フェノールを単独または2種以上を使用することができる。得られた芳香族ポリカーボネート樹脂を2種以上混合して使用しても良い。また、適当な分子量調節剤、分岐剤、反応を促進するための触媒等も使用できる。

【0009】本発明において用いられるポリエチレンテレフタレート樹脂は、テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体とエチレングリコールまたはそのエステル形成性誘導体を主原料として縮合反応させて得られる重合体であり、テレフタル酸成分の一部やエチレングリコール成分の一部、通常30モル%以下を他のジカルボン酸、オキシカルボン酸やジオールで置き換えた共重合体であっても良い。かかる共重合体に使用される第三成分としては例えばイソフタル酸、アルキル置換テレフタル酸、アジピン酸、オキシ安息香酸、ポリメチレン- α 、 ω -ジオール類、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール等があげられる。ポリエチレンテレフタレート樹脂の分子量は、 α -クロルフェノールを溶媒として

25℃で測定した固有粘度で表して0.4~1.2のものである。

【0010】本発明において用いられるポリブチレンテレフタレート樹脂は、テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体とテトラメチレングリコールまたは、そのエステル形成性誘導体を主原料として縮合反応させて得られる重合体であり、テレフタル酸成分の一部やテトラメチレングリコール成分の一部、通常30モル%以下を他のジカルボン酸、オキシカルボン酸やジオールで置き換えた共重合体であっても良い。かかる共重合体に使用される第三成分としては例えばイソフタル酸、アルキル置換テレフタル酸、アジピン酸、オキシ安息香酸、ポリメチレン- α 、 ω -ジオール類、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール等があげられる。本発明で使用するポリブチレンテレフタレート樹脂の分子量は、 α -クロルフェノールを溶媒として25℃で測定した固有粘度で表して0.6~1.3のものである。

【0011】本発明において用いられるポリアミド樹脂としては、例えば環状ラクタムの開環重合物、アミノカルボン酸の重縮合物、二塩基酸とジアミンとの重縮合物などが挙げられ、具体的にはナイロン6、ナイロン66、ナイロン46、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン11、ナイロン12などの脂肪族ポリアミド、ポリ(メタキシレンアジバミド)、ポリ(ヘキサメチレンテレフタルアミド)、ポリ(ヘキサメチレンイソフタルアミド)、ポリ(テトラメチレンイソフタルアミド)などの脂肪族-芳香族ポリアミド、およびこれら共重合体や混合物を挙げることができる。これらの中で特にナイロン46が好ましい。ナイロン46樹脂としては、酸成分としてアジピン酸、またはその誘導体を用い、アミン成分としてテトラメチレンジアミンまたはその誘導体を用いて縮合反応より得られるポリアミドを主たる対象とするが、そのアジピン酸成分またはテトラメチレンジアミン成分の一部を他の共重合体成分で置き換えたものでもよい。

【0012】本発明で用いられるナイロン46樹脂は、 m -クレゾールを用い35℃で測定したときの固有粘度が0.80~1.90、更には0.90~1.50の範囲にあることが望ましい。1.90を越える固有粘度のナイロン46を用いた場合には成形の際における流動性が悪く、得られる成形品の外観の光沢が失われるのみならず、その機械特性、熱特性のバラツキが大きくなるため好ましくない。一方、固有粘度が0.80未満では、成形品の機械的強度が小さくなる欠点を生ずる。

【0013】本発明で使用するポリアセタール樹脂としては、例えばホモポリマー、コポリマーおよびブロックコポリマーなどが挙げられる。

【0014】本発明で使用するポリオレフィン樹脂としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-4-メチルペンテン-1、アイオノマなどが挙げられ

10

20

30

40

50

る。

【0015】本発明で使用されるスチレン系ポリマーとしては、ABS樹脂、AES樹脂および、ポリスチレン・AS樹脂、MBS樹脂などを挙げることができる。

【0016】本発明で使用されるポリスルホンおよびポリエーテルスルホンは、当業界で良く知られている方法で製造することができるが、例えば実質的に無水の状態で特定の液状有機スルホキシドまたはスルホン溶剤の存在下に、二価フェノールのアルカリ金属複塩とジハロベンゼノイド化合物との実質的に等モルの一段反応である。該ポリマーは、二段法でも製造することができる。この方法では、まず二価フェノールを、最初の反応溶剤中で、アルカリ金属複塩、アルカリ金属水素化物、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属アルコキシドまたはアルカリ金属アルキル化合物との反応により、その場でアルカリ金属塩に転化する。好ましくは、アルカリ金属水酸化物が用いられる。実質的な無水状態を確実にするために、存在する、または生成した水を除去した後、二価フェノールのジアルカリ金属塩をほぼ化学量論量のジハロベンゼノイド化合物と混合し反応させる。

【0017】該重合反応は、高められた温度で有機スルホキシド溶剤またはスルホン溶剤の液相中で進行させる。

【0018】該高分子ポリマーを確保するために、系は実質的に無水状態でなければならず、好ましくは反応混合物中、水は0.5重量パーセント以下である。

【0019】該ポリマーは、個々のスルホンに応じて適当な溶剤中で適当な温度で測定して、例えばメチレンクロリド中25℃で測定すると、約0.4~1.5までの固有粘度を有する。

【0020】(B)成分として使用する低次酸化チタンおよび/またはカーボンブラックのうちカーボンブラックはその製法によりファーネスブラック、チャンネルブラック、サーマルブラック等に、また原料の違いによりアセチレンブラック、ケッチェンブラック、オイルブラック、ガスブラック等に分類されるが、本発明においてはこれらのいずれも使用できる。特に導電性の高い、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等が好ましい。このカーボンブラックの配合割合は、(A)成分である熱可塑性樹脂組成物100重量部に対してカーボンブラックを0.001~20重量部であり特に好ましくは0.01~10重量部である。カーボンブラックの配合量が0.001重量部未満では十分なマーキングを行うことができず、20重量部をこえるとレーザーによる発熱量が多くなり樹脂の熱変色が進みマーキング色が黄色く変色し、視認性が悪くなる。

【0021】低次酸化チタンは、その製造方法、または原料の違いにより分類される。例えば、金属チタニウムと二酸化チタンを目的とする酸化物のTiとOの比率になるように化学量論的に混合し、不活性ガス中で焼成す

る方法がある。このようにして得られる代表的な低次酸化チタンとしては一酸化チタン、二・三酸化チタン、三・五酸化チタンなどが挙げられ、一般には Ti_nO_{2n-1} ($n=1, 2, 3$)で表される。また、二酸化チタンを還元処理する方法もある。二酸化チタンを還元処理して得られる低次酸化チタンはその還元の程度によって酸化数が異なり、一般には TiO_x ($m=1\sim1.99$)で表される。両者の低次酸化チタンを総称して TiO_k で示した時、 k が1.00~1.86が好ましい。このように低次酸化チタンは、その製造方法、または原料の違いにより分類されるが、本発明においてはいずれの低次酸化チタンも使用できる。この低次酸化チタンの配合割合は、(A)成分である熱可塑性樹脂100重量部に対して低次酸化チタンを0.001~20重量部であり、特に好ましくは0.01~10重量部である。低次酸化チタンの配合量が0.001重量部未満では十分なマーキングを行うことができず20重量部をこえるとレーザーによる発熱量が多くなり樹脂の熱変色が進みマーキング色が黄色く変色し、視認性が悪くなる。

【0022】(B)成分としては低次酸化チタン、カーボンブラック各々単独で用いても良く、両者を併用しても良い。好ましくは低次酸化チタンとカーボンブラックの併用、さらに低次酸化チタン単独が最も好ましい。

【0023】(C)成分として使用するレーザーの作用によって分解しない着色剤とは、芳香族ポリカーボネート樹脂および低次酸化チタンおよび/またはカーボンブラックからなる樹脂組成物に対してレーザー光線を照射してマーキングを行なうに際し、マークを高感度で視認性の高い鮮明な白色に発色させることのできるマーキング条件にて、芳香族ポリカーボネート樹脂および着色剤だけからなる樹脂組成物にレーザー光線を照射したときレーザーの照射部分に発泡、分解等による変化や変色を起こしにくい着色剤のことである。詳しくは、前記マーキング条件にて、芳香族ポリカーボネート樹脂および着色剤だけからなる樹脂組成物にレーザー光線を照射したとき、レーザー光照射前の成形品表面とレーザー光による発色表面部分の間の明度差($\Delta L_{dec.}$)が1以下となるような着色剤のことである。

【0024】通常プラスチックの着色に使用される白色系以外のプラスチック用着色剤としては、アゾ系有機顔料、フタロシアニン系有機顔料、キナクリドン系有機顔料、ベリレン系有機顔料、ベリノン系有機顔料、ジオキサジン系有機顔料、アンスラキノン系有機顔料、イソインドリノン系有機顔料、アゾ系有機染料、メチン系有機染料、アンスラキノン系有機染料、キノフタロン系有機染料、ベリレン系有機染料、アンスラピリドン系有機染料、チタンイエロー、酸化鉄系無機顔料、群青、コバルトブルー、酸化クロムグリーン、スピネルグリーン、黄鉛、クロムバーミリオン、カドミウムエロー、カドミウムレッドなどの着色剤があり、本発明においては上記の

定義によるレーザーの作用によって分解しない着色剤の条件を満たせばいかなる着色剤でも使用することができるが、特に好ましくは有機顔料系着色剤、有機染料系着色剤の使用が好ましい。

【0025】このレーザーの作用によって分解しない着色剤の配合割合は、(A)成分である熱可塑性樹脂100重量部に対して0.001~20重量部であり、特に好ましくは0.01~10重量部である。レーザーの作用によって分解しない着色剤の配合量が0.001重量部未満では十分に任意の色に発色させることができず20重量部をこえるとレーザー照射による成形品表面の蝕刻が激しくなり視認性の良いマーキングが難しくなる。

【0026】本発明において用いられる熱可塑性樹脂組成物には、必要に応じて無機充填剤を配合しても良い。配合される無機充填剤の形状には特に制限がなく、粉粒状、繊維状、板状のいずれでもよい。特に好ましいのは、ガラス繊維、ガラスパウダー、ガラスビーズ、タルク、炭酸カルシウム、シリコンビーズ等が挙げられる。これらの無機充填剤をさらに配合するにあたっては、その添加量は(A)成分の100重量部に対して、1~50重量部が好ましく、更に好ましくは5~30重量部である。また、本発明を損なわない範囲で有効発現量の熱安定剤、離型剤、紫外線吸収剤、難燃剤等を配合してもよい。

【0027】本発明のレーザーマーキング用樹脂組成物を製造するには、任意の方法が採用される。例えば熱可塑性樹脂、低次酸化チタンおよび/またはカーボンブラック、レーザーの作用によって分解しない着色剤及び適宜その他の添加剤を例えばV型ブレンダー等の混合手段を用いて十分に混合した後、ペント式一軸ルーターでペレット化する方法、熱可塑性樹脂、低次酸化チタンおよび/またはカーボンブラック、レーザーの作用によって分解しない着色剤及びその他の添加剤をスーパーミキサー等の強力な手段で予め混合したものを用意しておき、これをペント式の二軸ルーターの第一シュートより供給し、無機充填剤はルーター途中の第二シュートより供給して混練し、ペレット化する方法等の一般に工業的に用いられる方法が適宜用いられる。

【0028】本発明においては、かかる樹脂組成物からなる成形品に対し、その所望位置にレーザー光線を照射するだけで、容易に文字、記号、図柄等のマークを高感度で視認性が高く鮮明に発色させ、かつ、マークの色を赤色系、青色系、黄色系など任意の色に発色させることのできる。所望の形状のマーキングを行うには例えばレーザー光線を適当なスポットにして対象物の表面を走査する方法、レーザー光線をマスクすることによって所望形状のレーザー光としこれに対象物の表面に照射する方法などが挙げられる。使用されるレーザーの種類としては特に限定はなく、炭酸ガスレーザー、ルビーレーザー、半導体レーザー、アルゴンレーザー、エキシマレー

ザー、YAGレーザーなどがいずれも可能である。特にYAGレーザーが好ましい。YAGレーザーは、波長が1.06 μ mであり、樹脂自身によってそのエネルギーが吸収されることが殆どないため樹脂の燃焼・気化が起こり難い。その発振形態は連続発振であってもパルス発振であってもよいが、特に好ましいのはQスイッチを用いた連続発振であるスキャン式のNd:YAGレーザーである。

【0029】

10 【実施例】以下に実施例を挙げて更に説明するが、本発明はそれに限定されるものではない。尚、マーキング条件及び評価方法は下記の通りである。

<マーキング条件>

装 置 : 日本電気(株)製レーザーマーカ
ー SL475E

電 流 値 : 18A

スキャンスピード : 100mm/sec

バイトサイズ : 20 μ m

20 <評価方法>上記条件により7mm×25mmの長方形を印字し、成形された成形品の色およびマーキングのマークの色を肉眼で観察した。マーキング性のコントラストの評価は成形品表面とレーザー光による発色表面部分の間の明度差(ΔL)と発色表面部分のL a bのb値で評価した。測定装置は、東京電色(株)製カラーアナライザーTC-1800MK-IIを用いた。

30 【0030】また、実施例に使用する熱可塑性樹脂、低次酸化チタンおよび/またはカーボンブラック、レーザーの作用によって分解しない着色剤、レーザーの作用によって分解しやすい着色剤及び無機充填剤は以下の略称を用いる。

<(A)熱可塑性樹脂>

熱-1:ビスフェノールAとホスゲンより製造される粘度平均分子量25,000の芳香族ポリカーボネート樹脂(帝人化成(株) パンライト L-1250)

熱-2:ポリエチレンテレフタレート樹脂(帝人(株)製 TR8580、固有粘度 0.8)

熱-3:ポリブチレンテレフタレート樹脂(帝人(株)製 TRB-H、固有粘度 1.07)

40 熱-4:ABS樹脂(三井東圧化学(株) UT-61)

<(B)低次酸化チタン>

黒-1:チタンブラック(三菱マテリアル(株)製 13M)

<(B)カーボンブラック>

黒-2:ファーネスブラック(三菱化成工業(株)製 MA-100)

黒-3:ケッチェンブラック(ケッチェン・ブラック・インターナショナル(株)製 EC)

<(C)レーザーの作用によって分解しない着色剤>

50 着-1:赤色系着色剤(有本化学工業(株)製 P1a

st Red 8315)

着-2; 青色系着色剤 (住友化学 (株) 製 Sumit
one CyanineBlue GH)着-3; 黄色系着色剤 (有本化学工業 (株) 製 Pla
st Yellow 8010)

<レーザーの作用によって分解しやすい着色剤>

着-4; 黄色無機顔料系着色剤 (バイエル (株) 製 チ
タンイエロー 6R)

<無機充填剤>

充-1; ガラス繊維 (日本電気硝子 (株) 製 T-51 10 【表1】

1)

*

組 成 (重量部)						結 果
No	熱-1	着-1	着-2	着-3	着-4	$\Delta L_{dec.}$
1	100	0.5				0.5
2	100		0.7			0.5
3	100			0.5		0.5
4	100				1.0	5

【0032】 [実施例1~10及び比較例1~5] 表
2、3記載量の熱可塑性樹脂、低次酸化チタンおよび/
またはカーボンブラック、レーザーの作用によって分解
しない着色剤、レーザーの作用によって分解しやすい着
色剤および無機充填剤を表2、3記載の量 (重量部で表
示) タンブラーにて配合し、40mmφベント付き押出
機にて280℃にてペレット化した。得られたペレット
を120℃で5時間、熱風循環式乾燥機にて乾燥し、射※

※ 出成形機 [ファナック (株) T-150D] によりシリ
ンダー温度290℃、金型温度90℃で評価用の試験片
として、150mm×150mm×3mm tの角板を得
た。次にこの角板にスキャン式のNd:YAGレーザー
を用いてマーキングを行った。評価結果は表4、5に示
す。

【0033】

【表2】

組成	実 施 例 (重量部)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
熱-1	100	100	100	100	100	90	90	50	50	50
熱-2								50		
熱-3									50	
熱-4										50
黒-1	0.3	0.3	0.3			0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
黒-2				0.1						
黒-3					0.1					
着-1	0.5									
着-2		0.7		0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
着-3			0.5							
充-1						10				
充-2							10			

【0034】

【表3】

組成	比 較 例 (重量部)				
	1	2	3	4	5
熱-1	100	100	100	100	100
黒-1	0.0005	0.3		30	0.3
着-2	0.7	0.0005		0.7	30
着-4			1.0		

★【0035】

【表4】

40

★

評価項目	実 施 例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
成形品の地色	黒	黒	黒	黒	黒	黒	黒	黒	黒	黒
マークの色	赤	青	黄	青	青	青	青	青	青	青
コントラスト	35	26	40	25	25	25	25	25	25	25
(明度差) ΔL										
b値		-17.2		-8.4	-8.0					

【0036】

【表5】

評価項目	比較例				
	1	2	3	4	5
成形品の地色	青	黒	茶	黒	青黒
マークの色	青	白	黒	茶	青黒
コントラスト (明度差) ΔL	1	45	4	4	3

【0037】

【発明の効果】表4、5より明らかなように、本発明の*10

*組成物では、黒色もしくは暗色系の成形された材料の表面へレーザー光線を照射することにより文字、記号、図柄等のマークを高感度で視認性が高く鮮明に発色させることができ、かつマークの色を赤色系、青色系、黄色系など任意の色に発色させることができる。特に、低次酸化チタン単独使用の実施例2はカーボンブラック単独使用の実施例4、5より青味(b値がマイナス)が強く、本発明の樹脂組成物はレーザーマーキング用樹脂組成物として極めて有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 08 K 3/22

K A E

G 03 C 1/72

Z

THIS PAGE BLANK (USPTO)